

PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM

Internationales Büro

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)



(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C08G 18/79, 18/72, 18/10 // C09J 175/04		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/05290 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 3. Februar 2000 (03.02.00)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP99/04890 (22) Internationales Anmeldedatum: 10. Juli 1999 (10.07.99) (30) Prioritätsdaten: 198 32 556.8 20. Juli 1998 (20.07.98) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; Henkelstrasse 67, D-40589 Düsseldorf (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BOLTE, Gerd [DE/DE]; Wiener-Neustädter-Strasse 113, D-40789 Monheim (DE). KRÜDENSCHIEDT, Markus [DE/DE]; Lindberghstrasse 39, D-40764 Langenfeld (DE).		(81) Bestimmungsstaaten: AU, BR, CA, CN, CZ, HR, HU, ID, IN, JP, KR, MX, NO, NZ, PL, RU, SG, SK, TR, US, VN, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>	

113211

31353 U.S. PTO
10/7555702



011204

(54) Title: MONOMER-POOR POLYURETHANE BONDING AGENT HAVING AN IMPROVED LUBRICANT ADHESION

(54) Bezeichnung: MONOMERARMES POLYURETHANBINDEMittel MIT VERBESSERTER GLEITMITTELHAFTUNG

(57) Abstract

The invention relates to a polyurethane bonding agent which has a low content of highly volatile residual monomers, which essentially forms no migrates and which has an improved lubricant adhesion. The invention also relates to a method for producing the inventive bonding agent and to an adhesive containing such a polyurethane bonding agent. In addition, the invention relates to the use of a low-viscous polyurethane bonding agent, said bonding agent carrying isocyanate groups (NCO groups), during the production of adhesives, especially adhesives containing one and two constituents, for example, provided for gluing web materials comprised of e.g. paper, plastic and/or aluminum, coatings, especially lacquers, dispersion paints, casting resins and shaped bodies.

(57) Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft ein Polyurethanbindemittel, das einen geringen Gehalt an leichtflüchtigen Restmonomeren aufweist, im wesentlichen keine Migrante bildet und eine verbesserte Gleitmittelhaftung aufweist, Verfahren zu seiner Herstellung sowie einen Klebstoff enthaltend ein solches Polyurethanbindemittel. Weiterhin betrifft die Erfindung die Verwendung eines niedrigviskosen, Isocyanatgruppen (NCO-Gruppen) tragenden Polyurethanbindemittels bei der Herstellung von Klebstoffen, insbesondere Ein- und Zweikomponentenklebstoffen, beispielsweise zur Verklebung von bahnförmigen Materialien aus z.B. Papier, Kunststoff und/oder Aluminium, Beschichtungen, insbesondere Lacken, Dispersionsfarben und Gießharzen sowie Formkörpern.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland			TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko		
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CM	Kamerun			PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

Monomerarmes Polyurethanbindemittel mit verbesserter Gleitmittelhaftung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Polyurethanbindemittel, Verfahren zur Herstellung eines niedrigviskosen, Isocyanatgruppen tragenden Polyurethanbindemittels, das nur einen geringen Gehalt an leichtflüchtigen Restmonomeren aufweist, im wesentlichen keine Migrante bildet und eine verbesserte Gleitmittelhaftung aufweist. Weiterhin betrifft die Erfindung die Verwendung eines niedrigviskosen, Isocyanatgruppen (NCO-Gruppen) tragenden Polyurethanbindemittels bei der Herstellung von Klebstoffen, insbesondere Ein- und Zweikomponentenklebstoffen, beispielsweise zur Verklebung von bahnförmigen Materialien aus z.B. Papier, Kunststoff und/oder Aluminium, Beschichtungen, insbesondere Lacken, Dispersionsfarben und Gießharzen sowie Formkörpern.

Polyurethan-Präpolymere mit Isocyanat-Endgruppen sind seit langem bekannt. Sie können mit geeigneten Verbindungen - meist mit polyfunktionellen Alkoholen - in einfacher Weise zu hochmolekularen Stoffen kettenverlängert oder vernetzt werden. Polyurethan-Präpolymere haben auf vielen Anwendungsgebieten Bedeutung erlangt, so bei der Herstellung von Klebstoffen, Beschichtungen, Gießharzen und Formkörpern.

Um Polyurethan-Präpolymere mit endständigen Isocyanatgruppen zu erhalten, ist es üblich, polyfunktionelle Alkohole mit einem Überschuß an Polyisocyanaten, in der Regel wenigstens überwiegend Diisocyanate, zur Reaktion zu bringen. Hierbei läßt sich das Molekulargewicht wenigstens näherungsweise über das Verhältnis von OH-Gruppen zu Isocyanatgruppen steuern. Während in Verhältnis von OH-Gruppen zu Isocyanatgruppen von 1 : 1 oder nahe 1 : 1 bei vollständiger Umsetzung zu in der Regel hohen Molekulargewichten führt, wird beispielsweise bei einem Verhältnis von etwa 2 : 1 bei der Verwendung von Diisocyanaten im

statistischen Mittel an jede OH-Gruppe ein Diisocyanatmolekül angehängt, so daß es im Verlauf der Reaktion im Idealfall nicht zu Oligomerbildung bzw. Kettenverlängerung kommt.

In der Praxis lassen sich jedoch auch im letztgenannten Fall Kettenverlängerungsreaktionen meist nicht völlig verhindern, was dazu führt, daß am Ende der Umsetzung unabhängig von der Reaktionszeit eine gewisse Menge der im Überschuß eingesetzten Komponente übrig bleibt. Wird als Überschußkomponente beispielsweise Diisocyanat eingesetzt, so verbleibt ein in der Regel nicht unerheblicher Anteil dieser Komponente aufgrund des dargestellten Sachverhalts im Reaktionsgemisch.

Besonders störend wirkt sich ein Gehalt an solchen Substanzen dann aus, wenn es sich um leicht flüchtige Diisocyanate handelt. Die Dämpfe dieser Diisocyanate sind häufig gesundheitsschädlich, und die Anwendung von Produkten mit einem hohen Gehalt an solchen leichtflüchtigen Diisocyanaten erfordert seitens des Anwenders aufwendige Maßnahmen zum Schutz der das Produkt verarbeitenden Person n, insbesondere aufwendige Maßnahmen zur Reinhaltung der Atemluft.

Da Schutz- und Reinigungsmaßnahmen in der Regel mit hohen finanziellen Investitionen oder Kosten verbunden sind, besteht seitens der Anwender in Bedürfnis nach Produkten, die einen, in Abhängigkeit vom verwendeten Isocyanat, möglichst niedrigen Anteil an leichtflüchtigen Diisocyanaten aufweisen.

Unter "leichtflüchtig" werden im Rahmen des vorliegenden Textes solche Substanzen verstanden, die bei etwa 30°C einen Dampfdruck von mehr als etwa 0,0007 mmHg oder einen Siedepunkt von weniger als etwa 190°C (70 mPa) aufweisen.

Setzt man anstatt der leichtflüchtigen Diisocyanate schwerflüchtige Diisocyanate ein, insbesondere die weit verbreiteten bicyclischen Diisocyanat, beispielsweise Diphenylmethandiisocyanate, so erhält man in der Regel Polyurethanbindemittel mit

einer Viskosität, die üblicherweise außerhalb des für einfache Verarbeitungsmethoden brauchbaren Bereichs liegt. In diesen Fällen kann die Viskosität der Polyurethan-Präpolymeren durch Zugabe geeigneter Lösemittel abgesenkt werden, was aber der oft geforderten Lösemittelfreiheit solcher Bindemittel widerspricht. Eine weitere Möglichkeit zur Absenkung der Viskosität unter Vermeidung von Lösemitteln besteht in der Zugabe eines Überschusses an monomeren Polyisocyanaten, die im Rahmen eines späteren Härtungsvorgangs (nach der Zugabe eines Härters oder durch Härten unter Feuchtigkeitseinfluß) mit in die Beschichtung oder Verklebung eingebaut werden (Reaktivverdünner).

Während sich die Viskosität der Polyurethan-Präpolymeren auf diese Weise tatsächlich absenken läßt, führt die in der Regel unvollständige Umsetzung des Reaktivverdünners häufig zu einem Gehalt der Verklebung bzw. der Beschichtung an freien, monomeren Polyisocyanaten, die beispielsweise innerhalb der Beschichtung oder Verklebung, oder zum Teil auch in die beschichteten oder verklebten Materialien hinein, "wandern" können. Solche Bestandteile einer Beschichtung oder Verklebung werden in Fachkreisen häufig als "Migrate" bezeichnet. Durch Kontakt mit Feuchtigkeit werden die Isocyanatgruppen der Migrate kontinuierlich zu Aminogruppen umgesetzt. Die üblicherweise dadurch entstehenden aromatischen Amine stehen im Verdacht, eine kanzerogene Wirkung zu haben.

Insbesondere im Verpackungsbereich sind Migrate häufig nicht tolerierbar, da eine Wanderung der Migrate durch das Verpackungsmaterial hindurch zu einer Kontamination des verpackten Gutes führen würde und der Verbraucher beim Verbrauch des Gutes zwangsläufig mit den Migraten in Kontakt kommen müßte.

Besonders im Verpackungsbereich, speziell bei Lebensmittelverpackungen, sind solche Migrate daher unerwünscht.

Zur Vermeidung der oben geschilderten Nachteile schlägt die EP-A 0 118 065 vor, Polyurethan-Präpolymere in einem zweistufigen Verfahren herzustellen. Hierbei wird zunächst in einer ersten Stufe ein monocyclisches Diisocyanat mit inem

polyfunktionellen Alkohol im Verhältnis OH-Gruppen : Isocyanatgruppen < 1 umgesetzt und anschließend in einem zweiten Schritt ein bicyclisches Diisocyanat mit polyfunktionellen Alkoholen im Verhältnis OH-Gruppen : Isocyanatgruppen < 1 in Anwesenheit des im ersten Schritt hergestellten Präpolymeren zur Reaktion gebracht. In der zweiten Stufe wird dabei ein Verhältnis von OH-Gruppen : Isocyanatgruppen von 0,65 bis 0,8, vorzugsweise 0,7 bis 0,75 vorgeschlagen. Die so erhältlichen Präpolymeren weisen bei hohen Temperaturen (75°C bzw. 90°C) immer noch Viskositäten von 2500 mPas bzw. 7150 mPas und 9260 mPas auf, über die Gleitmittelverträglichkeit wird nichts ausgesagt.

Die EP-A 0 019 120 betrifft ein Verfahren zur Herstellung elastischer, wetterbeständiger Flächengebilde. Hierzu wird ein zweistufiges Verfahren vorgeschlagen, bei dem in einer ersten Stufe Toluylendiisocyanat (TDI) mit mindestens äquimolaren Mengen eines Polyols zur Reaktion gebracht und das erhaltene Reaktionsprodukt anschließend mit Diphenylmethandiisocyanat (MDI) und einem Polyol umgesetzt wird. Die so erhältlichen Polyurethanbindemittel sollen dazu in der Lage sein, mit Wasser oder mit Luftfeuchtigkeit auszuhärten. Das beschriebene Verfahren führt zwar zu Produkten mit einer relativ niedrigen Viskosität, der Gehalt an freiem, leichtflüchtigem Diisocyanat (im vorliegenden Fall TDI) ist jedoch immer noch hoch (0,7 Gew.-%) und läßt sich nur dann verringern, wenn zeit- und energieaufwendige Methoden zur Entfernung von überschüssigem, leichtflüchtigem Diisocyanat, beispielsweise eine Dünnschichtdestillation, angewandt werden.

Die nicht vorveröffentlichte deutsche Patentanmeldung mit dem Aktenzeichen 197 49 834.5 betrifft monomerarme Polyurethanbindemittel. Offenbart wird ein zweikomponentiges Polyurethanbindemittel mit einem niedrigen Monomergehalt und geringem Migratanteil.

Folien, die beispielsweise zur Verpackung von Lebensmitteln eingesetzt werden, weisen häufig einen hohen Gehalt an Gleitmitteln auf. Ein übliches Gleitmittel ist beispielsweise Erucasäureamid (ESA), das oft in Mengen von mehr als etwa 400 ppm in der Folie enthalten ist. Herkömmliche Klebstoffe, die zum Verkleben solcher Folien zu Folienverbunden eingesetzt werden, zeigen häufig mit zunehmendem

Gleitmittelgehalt der zu verklebenden Folie eine Verschlechterung der Verbundhaftung. Besonders bei modernen, rationell arbeitenden Verpackungsmaschinen wird eine Erhöhung der Produktivität durch erhebliche Steigerung der Laufgeschwindigkeit der Verpackungsmaschinen erreicht. Die dabei verwendeten Folien weisen gegenüber langsamer laufenden Verpackungsmaschinen in der Regel einen deutlich erhöhten Gleitmittelgehalt auf, der oft 600 ppm oder mehr betragen kann. Viele konventionelle Klebstoffe lassen in ihrer Klebkraft bei Folien mit einem Gleitmittelgehalt in dieser Größenordnung jedoch zu wünschen übrig. Als Folge dessen zeigen so hergestellte Folienvverbunde insbesondere nach erfolgter Aushärtung oft eine mangelhafte Siegelnahthaftung.

Aufgabe der Erfindung war es daher, ein Polyurethanbindemittel zur Verfügung zu stellen, das eine möglichst geringe Viskosität und einen möglichst geringen Restgehalt von weniger als etwa 1 Gew.-% an leichtflüchtigen Diisocyanaten aufweist, wobei der Restgehalt an leichtflüchtigem Isocyanat im Falle von Toluylendiisocyanat (TDI) bei weniger als etwa 0,1 Gew.-% liegen sollte.

Eine weitere Aufgabe der Erfindung war es, ein Polyurethanbindemittel zur Verfügung zu stellen, das einen möglichst geringen Anteil an "Migraten" aufweist, d. h., einen möglichst geringen Anteil an monomeren Polyisocyanaten aufweist.

Eine weitere Aufgabe der Erfindung war es, ein Verfahren zur Verfügung zu stellen, mit dem sich ein Polyurethanbindemittel mit den oben genannten Eigenschaften herstellen läßt.

Eine weitere Aufgabe der Erfindung war es, ein Polyurethanbindemittel und einen Klebstoff zur Verfügung zu stellen, der neben den bereits genannten Eigenschaften bezüglich seines Gehalts an leichtflüchtigen Isocyanaten und dem möglichst geringen Migratanteil zusätzlich noch eine verbesserte Gleitmittelverträglichkeit, d. h., beispielsweise eine verbesserte Verbundhaftung oder eine verbesserte Siegelnahthaftung bei der Verklebung von Folien mit hohem Gleitmittelgehalt, aufweist.

Gegenstand der Erfindung ist ein Polyurethanbindemittel mit einem niedrigen Gehalt an leichtflüchtigen, Isocyanatgruppen tragenden Monomeren, mindestens enthaltend Komponenten A, B und C, bei dem

- a) ein mindestens zwei Isocyanatgruppen tragendes Polyurethan-Präpolymeres, oder ein Gemisch aus zwei oder mehr mindestens zwei Isocyanatgruppen tragenden Polyurethan-Präpolymeren als Komponente A enthalten ist, wobei mindestens ein Polyurethan-Präpolymeres mindestens zwei unterschiedlich gebundene Arten von Isocyanatgruppen oder zwei verschiedene Polyurethan-Präpolymere paarweise mindestens zwei unterschiedlich gebundene Arten von Isocyanatgruppen aufweisen, wovon mindestens eine Art eine geringere Reaktivität gegenüber mit Isocyanaten reaktiven Gruppen aufweist als die andere Art oder die anderen Arten, und
- b) ein mindestens difunktionelles Isocyanat, das kein Stickstoffatom aufweist welches nicht Bestandteil einer NCO-Gruppe ist, oder ein Gemisch aus zwei oder mehr davon, als Komponente B und
- c) ein mindestens difunktionelles Isocyanat oder ein Gemisch von zwei oder mehr Isocyanaten mit einer durchschnittlichen Funktionalität von mindestens zwei, das mindestens ein Stickstoffatom pro Isocyanatmolekül aufweist, welches nicht Bestandteil einer NCO- oder Urethangruppe ist, als Komponente C,

enthalten ist.

Unter dem Begriff "niedrigviskos" wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung eine Viskosität (gemessen nach Brookfield) verstanden, die bei 50°C weniger als 5000 mPas beträgt.

Unter dem Begriff "Polyurethanbindemittel" wird im Rahmen des vorliegenden Textes ein Gemisch von jeweils mindestens zwei Isocyanatgruppen aufweisenden Molekülen verstanden, in dem der Anteil an Molekülen mit einem Molekulargewicht von mehr als 500 mindestens etwa 50 Gew.-%, vorzugsweise mindestens etwa 60 Gew.-% oder mindestens etwa 70 Gew.-% beträgt.

Als Komponente A wird ein mindestens zwei Isocyanatgruppen tragendes Polyurethan-Präpolymere, oder ein Gemisch aus zwei oder mehr mindestens zwei Isocyanatgruppen tragenden Polyurethan-Präpolymeren eingesetzt, das vorzugsweise durch die Umsetzung einer Polyolkomponente mit einem mindestens difunktionellen Isocyanat erhältlich ist.

Unter einem "Polyurethan-Präpolymeren" wird im Rahmen des vorliegenden Textes eine Verbindung verstanden, wie sie sich beispielsweise aus der Umsetzung einer Polyolkomponente mit einem mindestens difunktionellen Isocyanat ergibt. Der Begriff "Polyurethan-Präpolymere" umfaßt damit sowohl Verbindungen mit relativ niedrigem Molekulargewicht, wie sie beispielsweise aus der Umsetzung eines Polyols mit einem Überschuß an Polyisocyanat entstehen, es werden jedoch auch oligomere oder polymere Verbindungen mit umfaßt. Ebenso vom Begriff "Polyurethan-Präpolymere" umschlossen sind Verbindungen, wie sie z. B. aus der Umsetzung eines 3- oder 4-wertigen Polyols mit einem molaren Überschuß an Diisocyanaten, bezogen auf das Polyol, gebildet werden. In diesem Fall trägt in Molekül der resultierenden Verbindung mehrere Isocyanatgruppen.

Auf polymere Verbindungen bezogene Molekulargewichtsangaben beziehen sich, soweit nichts anderes angegeben ist, auf das Zahlenmittel des Molekulargewichts (M_n).

In der Regel weisen die im Rahmen der vorliegenden Erfindung eingesetzten Polyurethan-Präpolymeren ein Molekulargewicht von etwa 150 bis etwa 15.000, oder etwa 500 bis etwa 10.000, beispielsweise etwa 5.000, insbesondere jedoch etwa 700 bis etwa 2.500 auf.

In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung weist das zw i Isocyanatgruppen tragende Polyurethan-Präpolymere, oder mindestens eines der im Gemisch aus zwei oder mehr Isocyanatgruppen tragenden Polyurethan-Präpolymeren vorliegenden Polyurethan-Präpolymeren mindestens zwei unterschiedlich gebundene Arten von Isocyanatgruppen auf, wovon mindestens eine Art eine geringere Reaktivität gegenüber mit Isocyanaten reaktiven Gruppen aufweist als die

andere Art oder die anderen Arten Isocyanatgruppen. Isocyanatgruppen mit einer vergleichsweise geringeren Reaktivität gegenüber mit Isocyanaten reaktiven Gruppen (im Vergleich zu mindestens einer anderen im Polyurethanbindemittel vorliegenden Isocyanatgruppe) werden im folgenden Text auch als "weniger reaktive Isocyanatgruppen" bezeichnet, die entsprechende Isocyanatgruppe mit einer höheren Reaktivität gegenüber mit Isocyanatgruppen reaktiven Verbindungen wird auch als "reaktivere Isocyanatgruppe" bezeichnet.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist demnach beispielsweise ein difunktionelles Polyurethan-Präpolymere als Komponente A einsetzbar, das zwei unterschiedlich gebundene Isocyanatgruppen aufweist, wobei eine der Isocyanatgruppen eine höhere Reaktivität gegenüber mit Isocyanaten reaktiven Gruppen aufweist als die andere Isocyanatgruppe. Ein solches Polyurethan-Präpolymere ist beispielsweise aus der Umsetzung eines difunktionellen Alkohols mit zwei unterschiedlichen, beispielsweise difunktionellen, Isocyanatgruppen tragend n Verbindungen erhältlich, wobei die Umsetzung beispielsweise so durchgeführt wird, daß im Mittel jedes Molekül des difunktionellen Alkohols mit jeweils einem Molekül der unterschiedlichen Isocyanatgruppen tragenden Verbindungen reagiert.

Es ist ebenso möglich ein tri- oder höherfunktionelles Polyurethan-Präpolymere in Komponente A einzusetzen, wobei ein Molekül des Polyurethan-Präpolymeren beispielsweise eine unterschiedliche Anzahl an weniger reaktiven und reaktiveren Isocyanatgruppen aufweisen kann.

Im Rahmen einer weiteren bevorzugten Ausführungsform sind Gemische von zwei oder mehr verschiedenen Polyurethan-Präpolymeren als Komponente A einsetzbar. Bei den genannten Gemischen kann es sich um Polyurethan-Präpolymere handeln, bei denen einzelne Polyurethanmoleküle jeweils identisch gebundene Isocyanatgruppen tragen. Es müssen also im Gemisch mindestens zwei unterschiedliche Arten von Polyurethanmolekülen vorliegen, die sich mindestens durch die Art der Isocyanatgruppen, die sie tragen, unterscheiden. Insgesamt muß im Rahmen dieser Ausführungsform in einem solchen Gemisch mindestens eine reaktivere und eine weniger reaktive Art von Isocyanatgruppen, d. h., in Poly-

urethanmolekül mit mindestens zwei reaktiven und ein Polyurethanmolekül mit mindestens zwei weniger reaktiven Isocyanatgruppen, vorliegen. Es ist ebenso möglich, daß das Gemisch neben Molekülen, die eine oder mehrere identisch gebundene Isocyanatgruppen tragen, weitere Moleküle enthält, die sowohl eine oder mehrere identisch gebundene Isocyanatgruppen als auch eine oder mehrere verschieden gebundene Isocyanatgruppen tragen.

Als Komponente A oder zumindest als Bestandteil der Komponente A eignen sich beispielsweise auch die Umsetzungsprodukte di- oder höherfunktioneller Alkohole mit einer mindestens äquimolaren Menge (bezogen auf die OH-Gruppen des di- oder höherfunktionellen Alkohols) an niedermolekularen Diisocyanaten mit einem Molekulargewicht von bis zu etwa 400.

In einer bevorzugten Ausführungsform weist das als Komponente A eingesetzte Polyurethan-Präpolymere oder das Gemisch aus zwei oder mehr Polyurethan-Präpolymeren pro Molekül mindestens eine Urethangruppe auf.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird Komponente A durch eine mindestens zweistufige Reaktion hergestellt, bei der

- c) in einer ersten Stufe aus einem mindestens difunktionellen Isocyanat und mindestens einer ersten Polyolkomponente ein Polyurethan-Präpolymere hergestellt wird, wobei das NCO/OH-Verhältnis kleiner als 2 ist und im Polyurethan-Präpolymeren noch freie OH-Gruppen vorliegen, und
- d) in einer zweiten Stufe ein weiteres mindestens difunktionelles Isocyanat mit dem Polyurethan-Präpolymeren aus der ersten Stufe umgesetzt wird, wobei die Isocyanatgruppen des in der zweiten Stufe zugesetzten Isocyanats eine höhere Reaktivität gegenüber mit Isocyanaten reaktiven Verbindungen aufweisen, als mindestens der überwiegende Anteil der im Polyurethan-Präpolymeren aus der ersten Stufe vorliegenden Isocyanatgruppen.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform wird das weitere, mindestens difunktionelle Isocyanat im molaren Überschuß, bezogen auf freie OH-Gruppen der

Komponente A, zugegeben.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform wird Komponente A durch eine mindestens zweistufige Reaktion hergestellt, bei der

- e) in einer ersten Stufe aus einem mindestens difunktionellen Isocyanat und mindestens einer ersten Polyolkomponente ein Polyurethan-Präpolymere hergestellt wird, wobei das NCO/OH-Verhältnis kleiner als 2 ist und im Polyurethan-Präpolymeren noch freie OH-Gruppen vorliegen, und
- f) in einer zweiten Stufe ein weiteres mindestens difunktionelles Isocyanat und eine weitere Polyolkomponente mit dem Polyurethan-Präpolymeren aus der ersten Stufe umgesetzt wird,

wobei die Isocyanatgruppen des in der zweiten Stufe zugesetzten Isocyanats eine höhere Reaktivität gegenüber mit Isocyanaten reaktiven Verbindungen aufweisen, als mindestens der überwiegende Anteil der im Polyurethan-Präpolymeren aus der ersten Stufe vorliegenden Isocyanatgruppen.

Es ist im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugt, wenn bei der Herstellung der Komponente A in der zweiten Stufe das Verhältnis OH : NCO etwa 0,001 bis weniger als 1, insbesondere 0,005 bis etwa 0,8 beträgt.

In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung beträgt das Verhältnis OH : NCO in der zweiten Stufe etwa 0,2 bis 0,6

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung beträgt in der ersten Stufe das Verhältnis OH : NCO weniger als 1, insbesondere 0,5 bis 0,7, wobei gegebenenfalls die beschriebenen Verhältnisse für die zweite Stufe ebenfalls eingehalten werden können.

Der Begriff "Polyolkomponente" umfaßt im Rahmen des vorliegenden Textes in einzelnes Polyol oder ein Gemisch von zwei oder mehr Polyolen, die zur Herstellung von Polyurethanen herangezogen werden können. Unter einem Polyol wird ein polyfunktioneller Alkohol verstanden, d. h., eine Verbindung mit mehr als einer OH-Gruppe im Molekül.

Als Polyolkomponente zur Herstellung der Komponente A kann eine Vielzahl von Polyolen eingesetzt werden. Beispielsweise sind dies aliphatische Alkohole mit 2 bis 4 OH-Gruppen pro Molekül. Die OH-Gruppen können sowohl primär als auch sekundär gebunden sein. Zu den geeigneten aliphatischen Alkoholen zählen beispielsweise Ethylenglykol, Propylenglykol, Butandiol-1,4, Pentandiol-1,5, Hexandiol-1,6, Heptandiol-1,7, Octandiol-1,8 und deren höhere Homologen oder Isomeren, wie sie sich für den Fachmann aus einer schrittweisen Verlängerung der Kohlenwasserstoffkette um jeweils eine CH_2 -Gruppe oder unter Einführung von Verzweigungen in die Kohlenstoffkette ergeben. Ebenfalls geeignet sind höherfunktionelle Alkohole wie beispielsweise Glycerin, Trimethylolpropan, Pentaerythrit sowie oligomere Ether der genannten Substanzen mit sich selbst oder im Gemisch aus zwei oder mehr der genannten Ether untereinander.

Weiterhin können als Polyolkomponente zur Herstellung der Komponente A die Umsetzungsprodukte niedermolekularer polyfunktioneller Alkohole mit Alkylenoxiden, sogenannte Polyether, eingesetzt werden. Die Alkylenoxide weisen vorzugsweise 2 bis 4 C-Atome auf. Geeignet sind beispielsweise die Umsetzungsprodukte von Ethylenglykol, Propylenglykol, den isomeren Butandiolen oder Hexandiolen mit Ethylenoxid, Propylenoxid und/oder Butylenoxid. Ferner sind auch die Umsetzungsprodukte polyfunktioneller Alkohole, wie Glycerin, Trimethylolethan und/oder Trimethylolpropan, Pentaerythrit oder Zuckeralkohole, mit den genannten Alkylenoxiden zu Polyetherpolyolen geeignet. Besonders geeignet sind Polyetherpolyole mit einem Molekulargewicht von etwa 100 bis etwa 10.000, vorzugsweise von etwa 200 bis etwa 5.000. Ganz besonders bevorzugt ist im Rahmen der vorliegenden Erfindung Polypropylenglykol mit einem Molekulargewicht von etwa 300 bis etwa 2.500. Ebenfalls als Polyolkomponente zur Herstellung der Komponente A geeignet sind Polyetherpolyole, wie sie beispielsweise aus der Polymerisation von Tetrahydrofuran entstehen.

Die Polyether werden in dem Fachmann bekannter Weise durch Umsetzung einer Startverbindung mit einem reaktiven Wasserstoffatom mit Alkylenoxiden, beispielsweise Ethylenoxid, Propylenoxid, Butylenoxid, Styroloxid, Tetrahydrofuran

oder Epichlorhydrin oder Gemischen aus zwei oder mehr davon, umgesetzt.

Geeignete Startverbindungen sind beispielsweise Wasser, Ethylenglykol, Propylenglykol-1,2 oder -1,3, Butylenglykol-1,4 oder -1,3, Hexandiol-1,6, Octandiol-1,8, Neopentylglykol, 1,4-Hydroxymethylcyclohexan, 2-Methyl-1,3-propandiol, Glycerin, Trimethylolpropan, Hexantriol-1,2,6, Butantriol-1,2,4, Trimethylethan, Pentaerythrit, Mannitol, Sorbitol, Methylglykoside, Zucker, Phenol, Isononylphenol, Resorcin, Hydrochinon, 1,2,2- oder 1,1,2-Tris-(hydroxyphenyl)-ethan, Ammoniak, Methylamin, Ethylendiamin, Tetra- oder Hexamethylenamin, Triethanolamin, Anilin, Phenylendiamin, 2,4- und 2,6-Diaminotoluol und Polyphenylpolymethylenpolyamine, wie sie sich durch Anilin-Formaldehydkondensation erhalten lassen.

Ebenfalls zum Einsatz als Polyolkomponente geeignet sind Polyether, die durch Vinylpolymere modifiziert wurden. Derartige Produkte sind beispielsweise erhältlich, indem Styrol- und/oder Acrylnitril in der Gegenwart von Polyethern polymerisiert werden.

Ebenfalls als Polyolkomponente für die Herstellung von Komponente A geeignet, sind Polyesterpolyole mit einem Molekulargewicht von etwa 200 bis etwa 10.000. So können beispielsweise Polyesterpolyole verwendet werden, die durch Umsetzung von niedermolekularen Alkoholen, insbesondere von Ethylenglykol, Diethylenglykol, Neopentylglykol, Hexandiol, Butandiol, Propylenglykol, Glycerin oder Trimethylolpropan mit Caprolacton entstehen. Ebenfalls als polyfunktionelle Alkohole zur Herstellung von Polyesterpolyolen geeignet sind 1,4-Hydroxymethylcyclohexan, 2-Methyl-1,3-propandiol, Butantriol-1,2,4, Triethylenglykol, Tetraethylenglykol, Polyethylenglykol, Dipropylenglykol, Polypropylenglykol, Dibutylenglykol und Polybutylenglykol.

Weitere geeignete Polyesterpolyole sind durch Polykondensation herstellbar. So können difunktionelle und/oder trifunktionelle Alkohole mit einem Unterschluß an Dicarbonsäuren und/oder Tricarbonsäuren, oder deren reaktiven Derivaten, zu Polyesterpolyolen kondensiert werden. Geeignete Dicarbonsäuren sind beispielsweise Bernsteinsäure und ihrer höheren Homologen mit bis zu 16 C-

Atomen, ferner ungesättigte Dicarbonsäuren wie Maleinsäure oder Fumarsäure sowie aromatische Dicarbonsäuren, insbesondere die isomeren Phthalsäuren, wie Phthalsäure, Isophthalsäure oder Terephthalsäure. Als Tricarbonsäuren sind beispielsweise Zitronensäure oder Trimellithsäure geeignet. Im Rahmen der Erfindung besonders geeignet sind Polyesterpolyole aus mindestens einer der genannten Dicarbonsäuren und Glycerin, welche einen Restgehalt an OH-Gruppen aufweisen. Besonders geeignete Alkohole sind Hexandiol, Ethylenglykol, Diethylenglykol oder Neopentylglykol oder Gemische aus zwei oder mehr davon. Besonders geeignete Säuren sind Isophthalsäure oder Adipinsäure oder deren Gemisch.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung besonders bevorzugt als Polyolkomponente zur Herstellung der Komponente A eingesetzte Polyole sind beispielsweise Dipropylenglykol und/oder Polypropylenglykol mit einem Molekulargewicht von etwa 400 bis etwa 2.500, sowie Polyesterpolyole, bevorzugt Polyesterpolyole erhältlich durch Polykondensation von Hexandiol, Ethylenglykol, Diethylenglykol oder Neopentylglykol oder Gemischen aus zwei oder mehr davon und Isophthalsäure oder Adipinsäure, oder deren Gemischen.

Polyesterpolyole mit hohem Molekulargewicht umfassen beispielsweise die Umsetzungsprodukte von polyfunktionellen, vorzugsweise difunktionellen Alkoholen (gegebenenfalls zusammen mit geringen Mengen an trifunktionellen Alkoholen) und polyfunktionellen, vorzugsweise difunktionellen Carbonsäuren. Anstatt freier Polycarbonsäuren können (wenn möglich) auch die entsprechenden Polycarbonsäureanhydride oder entsprechende Polycarbonsäureester mit Alkoholen mit vorzugsweise 1 bis 3 C-Atomen eingesetzt werden. Die Polycarbonsäuren können aliphatisch, cycloaliphatisch, aromatisch und/oder heterocyclisch sein. Sie können gegebenenfalls substituiert sein, beispielsweise durch Alkylgruppen, Alkenylgruppen, Ethergruppen oder Halogene. Als Polycarbonsäuren sind beispielsweise Bernsteinsäure, Adipinsäure, Korksäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Phthalsäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure, Trimellithsäure, Phthalsäureanhydrid, Tetrahydrophthalsäureanhydrid, Hexahydrophthalsäureanhydrid, Tetrachlorphthalsäureanhydrid, Endomethylen-tetrahydrophthalsäureanhydrid,

Glutarsäureanhydrid, Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Fumarsäure, Dimerfettsäure oder Trimerfettsäure oder Gemische aus zwei oder mehr davon geeignet. Gegebenenfalls können untergeordnete Mengen an monofunktionellen Fettsäuren im Reaktionsgemisch vorhanden sein.

Die Polyester können gegebenenfalls einen geringen Anteil an Carboxylendgruppen aufweisen. Aus Lactonen, beispielsweise ϵ -Caprolacton oder Hydroxycarbonsäuren, beispielsweise ω -Hydroxycapronsäure, erhältliche Polyester, können ebenfalls eingesetzt werden.

Ebenfalls als Polyolkomponente geeignet sind Polyacetale. Unter Polyacetalen werden Verbindungen verstanden, wie sie aus Glykolen, beispielsweise Diethylenglykol oder Hexandiol mit Formaldehyd erhältlich sind. Im Rahmen der Erfindung einsetzbare Polyacetale können ebenfalls durch die Polymerisation cyclischer Acetale erhalten werden.

Weiterhin als Polyole zur Herstellung der Komponente A geeignet sind Polycarbonate. Polycarbonate können beispielsweise durch die Reaktion von Diolen, wie Propylenglykol, Butandiol-1,4 oder Hexandiol-1,6, Diethylenglykol, Triethylenglykol oder Tetraethylenglykol oder Gemischen aus zwei oder mehr davon mit Diarylcarbonaten, beispielsweise Diphenylcarbonat, oder Phosgen, erhalten werden.

Ebenfalls als Polyolkomponente zur Herstellung der Komponenten A geeignet, sind OH-Gruppen tragende Polyacrylate. Diese Polyacrylate sind beispielsweise erhältlich durch die Polymerisation von ethylenisch ungesättigten Monomeren, die eine OH-Gruppe tragen. Solche Monomeren sind beispielsweise durch die Veresterung von ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren und difunktionellen Alkoholen, wobei der Alkohol in der Regel in einem leichten Überschuß vorliegt, erhältlich. Hierzu geeignete ethylenisch ungesättigte Carbonsäuren sind beispielsweise Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure oder Maleinsäure. Entsprechende OH-Gruppen tragende Ester sind beispielsweise 2-Hydroxyethylacrylat, 2-Hydroxyethylmethacrylat, 2-Hydroxypropylacrylat, 2-Hydroxypropyl-

methacrylat, 3-Hydroxypropylacrylat oder 3-Hydroxypropylmethacrylat oder Gemische aus zwei oder mehr davon.

Zur Herstellung der Komponenten A wird die entsprechende Polyolkomponente jeweils mit einem mindestens difunktionellen Isocyanat umgesetzt. Als mindestens difunktionelles Isocyanat kommt sowohl zur Herstellung der Komponente A grundsätzlich jedes Isocyanat mit mindestens zwei Isocyanatgruppen in Frage, in der Regel sind jedoch im Rahmen der vorliegenden Erfindung Verbindungen mit zwei bis vier Isocyanatgruppen, insbesondere mit zwei Isocyanatgruppen, bevorzugt.

Nachfolgend werden mindestens difunktionelle Isocyanate beschrieben, die als das mindestens difunktionelle Isocyanat zur Herstellung der Komponenten A geeignet sind.

Beispielsweise sind dies: Ethylendiisocyanat, 1,4-Tetramethylendiisocyanat, 1,6-Hexamethylendiisocyanat (HDI), Cyclobutan-1,3-diisocyanat, Cyclohexan-1,3- und -1,4-diisocyanat sowie Gemische aus zwei oder mehr davon, 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethylcyclohexan (Isophorondiisocyanat, IPDI), 2,4- und 2,6-Hexahydrotoluylendiisocyanat, Tetramethylxylylendiisocyanat (TMXDI), 1,3- und 1,4-Phenylendiisocyanat, 2,4- oder 2,6-Toluylendiisocyanat, Diphenylmethan-2,4'-diisocyanat, Diphenylmethan-2,2'-diisocyanat oder Diphenylmethan-4,4'-diisocyanat oder Gemische aus zwei oder mehr der genannten Diisocyanate.

Ebenso im Sinne der vorliegenden Erfindung als Isocyanate zur Herstellung der Komponente A geeignet sind drei- oder höherwertige Isocyanate, wie sie beispielsweise durch Oligomerisierung von Diisocyanaten erhältlich sind. Beispiele für solche drei- und höherwertigen Polyisocyanate sind die Triisocyanurate von HDI oder IPDI oder deren Gemische oder deren gemischte Triisocyanurate.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden zur Herstellung der Komponente A Diisocyanate eingesetzt, die zwei Isocyanatgruppen mit unterschiedlicher Reaktivität aufweisen. Beispiele für solche Diisocyanate sind 2,4- und 2,6-Toluylendiisocyanat (TDI) und Isophorondiisocyanat (IPDI). Bei solchen

nicht symmetrischen Diisocyanaten reagiert in der Regel eine Isocyanatgruppe deutlich schneller mit gegenüber Isocyanaten reaktiven Gruppen, beispielsweise OH-Gruppen, während die verbleibende Isocyanatgruppe vergleichsweise reaktionsträge ist. In einer bevorzugten Ausführungsform wird daher zur Herstellung der Komponente A ein monocyclisches, nicht-symmetrisches Diisocyanat eingesetzt, das über zwei Isocyanatgruppen der beschriebenen, unterschiedlichen Reaktivität verfügt.

Besonders bevorzugt ist zur Herstellung der Komponente A der Einsatz von 2,4- oder 2,6-Toluylendiisocyanat (TDI) oder einem Gemisch der beiden Isomeren, insbesondere jedoch der Einsatz von reinem 2,4-TDI.

Das erfindungsgemäße Polyurethanbindemittel enthält als Komponente B ein mindestens difunktionelles Isocyanat auf, das kein Stickstoffatom aufweist welches nicht Bestandteil einer NCO-Gruppe ist, oder ein Gemisch aus zwei oder mehr davon.

Als Komponente B sind beispielsweise mindestens difunktionelle Isocyanate oder ein Gemisch aus zwei oder mehr solcher Isocyanate geeignet, deren durchschnittliche Funktionalität mindestens etwa zwei beträgt.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthält die Komponente B zumindest ein mindestens difunktionelles Isocyanat, dessen NCO-Gruppen gegenüber mit NCO-Gruppen reaktiven Verbindungen, beispielsweise unter Urethan-, Thiourethan-, Biuret- oder Allophanatbildung, reaktiver sind als die weniger reaktiven Isocyanatgruppen der in Komponente A enthaltenen Polyurethan-Präpolymeren.

Die Isocyanatgruppen der in Komponente B enthaltenen difunktionellen Isocyanate können eine unterschiedliche oder eine im wesentlichen identische Reaktivität aufweisen. Es ist ebenso möglich im Rahmen einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung mindestens difunktionelle Isocyanate als Komponente B einzusetzen, deren Isocyanatgruppen eine identische Reaktionsfähigkeit aufweisen.

In der Regel weist Komponente B ein Molekulargewicht von bis zu etwa 2.000 auf, vorzugsweise ist das Molekulargewicht jedoch niedriger, beispielsweise weniger als etwa 1.000, weniger als etwa 700 oder weniger als etwa 400 g/Mol.

Zum Einsatz als Komponente B sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung beispielsweise 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat (MDI), 2,2'-Diphenylmethandiisocyanat, 2,4'-Diphenylmethandiisocyanat sowie HDI, IPDI oder TMXDI geeignet.

In einer bevorzugten Ausführungsform werden 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat (MDI), 2,2'-Diphenylmethandiisocyanat oder 2,4'-Diphenylmethandiisocyanat eingesetzt.

Das erfindungsgemäße Polyurethanbindemittel enthält mindestens etwa 3 Gew.-% der Komponente B, bezogen auf das gesamte Polyurethanbindemittel. In einer bevorzugten Ausführungsform enthält das Polyurethanbindemittel etwa 5 bis etwa 25 Gew.-% der Komponente B.

Das erfindungsgemäße Polyurethanbindemittel weist vorzugsweise einen Gehalt an leichtflüchtigen, Isocyanatgruppen tragenden Monomeren, von weniger als 2 Gew.-% oder weniger als 1 Gew.-% oder bevorzugt weniger als 0,5 Gew.-% auf. Diese Grenzen gelten insbesondere für leichtflüchtige Isocyanatverbindungen, die nur ein beschränktes Gefährdungspotential für mit ihrer Verarbeitung beschäftigte Personen aufweisen, beispielsweise für Isophorondiisocyanat (IPDI), Hexamethylendiisocyanat (HDI), Tetramethylxylendiisocyanat (TMXDI) oder Cyclohexandiisocyanat. Bei bestimmten leichtflüchtigen Isocyanatverbindungen, insbesondere solchen, die ein hohes Gefährdungspotential für mit ihrer Verarbeitung beschäftigte Personen aufweisen, beträgt deren Gehalt im erfindungsgemäßen Polyurethanbindemittel bevorzugt weniger als 0,3 Gew.-% und besonders bevorzugt weniger als 0,1 Gew.-%. Zu den letztgenannten Isocyanatverbindungen gehört insbesondere Toluylendiisocyanat (TDI). In einer weiteren, bevorzugten Ausführungsform der Erfindung weist das Polyurethanbindemittel einen Gehalt an TDI und HDI von weniger als 0,05 Gew.-% auf.

Das erfindungsgemäße Polyurethanbindemittel enthält als Komponente C ein mindestens difunktionelles Isocyanat oder ein Gemisch von zwei oder mehr Isocyanaten mit einer durchschnittlichen Funktionalität von mindestens zwei, das mindestens ein Stickstoffatom pro isocyanat aufweist, welches nicht Bestandteil einer NCO- oder Urethangruppe ist.

Zum Einsatz in Komponente C eignen sich daher beispielsweise die NCO-Gruppen tragenden Carbodiimide, wie sie durch Umsetzung von Diisocyanaten unter geeigneten Bedingungen und Katalyse erhältlich sind.

Bei den zur Carbodiimidbildung geeigneten Isocyanaten handelt es sich beispielsweise um Verbindungen der allgemeinen Struktur $O=C=N-X-N=C=O$, wobei X ein aliphatischer, alicyclischer oder aromatischer Rest ist, vorzugsweise ein aliphatischer oder alicyclischer Rest mit 4 bis 18 C-Atomen.

Beispielsweise seien als geeignete Isocyanate 1,5-Naphthylendiisocyanat, 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat (MDI), hydriertes MDI (H_{12} MDI), Xylylendiisocyanat (XDI), Tetramethylxylylendiisocyanat (TMXDI), 4,4'-Diphenyldimethylmethandiisocyanat, Di- und Tetraalkylendiphenylmethandiisocyanat, 4,4'-Dibenzyl-diisocyanat, 1,3-Phenylendiisocyanat, 1,4-Phenylendiisocyanat, die Isomeren des Toluylendiisocyanats (TDI), 1-Methyl-2,4-diisocyanato-cyclohexan, 1,6-Diisocyanato-2,2,4-trimethylhexan, 1,6-Diisocyanato-2,4,4-trimethylhexan, 1-Isocyanatomethyl-3-isocyanato-1,5,5-trimethylcyclohexan (IPDI), chlorierte und bromierte Diisocyanate, phosphorhaltige Diisocyanate, 4,4'-Diisocyanatophenylperfluorethan, Tetramethoxybutan-1,4-diisocyanat, Butan-1,4-diisocyanat, Hexan-1,6-diisocyanat (HDI), Dicyclohexylmethandiisocyanat, Cyclohexan-1,4-diisocyanat, Ethylendiisocyanat, Phthalsäure-bis-isocyanato-ethylester, ferner Diisocyanate mit reaktionsfähigen Halogenatomen, wie 1-Chlormethylphenyl-2,4-diisocyanat, 1-Brommethylphenyl-2,6-diisocyanat, 3,3-Bis-chlormethylether-4,4'-diphenyldiisocyanat genannt.

Weitere einsetzbare Diisocyanate sind beispielsweise Trimethylhexamethylen-

diisocyanat, 1,4-Diisocyanatobutan, 1,12-Diisocyanatododecan und Dimerfett-säurediisocyanat. Besonders geeignet sind: Tetramethylen-, Hexamethylen-, Undecan-, Dodecamethylen-, 2,2,4-Trimethylhexan-, 1,3-Cyclohexan-, 1,4-Cyclohexan-, 1,3- bzw. 1,4-Tetramethylxylol-, Isophoron-, 4,4-Dicyclohexyl-methan- und Lysinester-Di-isocyanat.

Insbesondere geeignet sind hierbei die Umsetzungsprodukte von MDI, TDI, HDI oder IPDI, oder von Gemischen aus zwei oder mehr davon, unter Carbodiimidbildung.

Weiterhin geeignet sind die Tri- und Oligomerisierungsprodukte der Polyisocyanate, wie sie unter Bildung von Isocyanuratrings durch geeignete Umsetzung von Polyisocyanaten, vorzugsweise von Diisocyanaten, erhältlich sind. Werden Oligomerisierungsprodukte eingesetzt, so eignen sich insbesondere diejenigen mit einem Oligomerisierungsgrad von durchschnittlich etwa 3 bis etwa 5.

Zur Umsetzung geeignete Isocyanate sind die bereits oben genannten, wobei die Trimerisierungsprodukte der Isocyanate HDI, MDI oder IPDI besonders bevorzugt sind.

Ebenfalls zum Einsatz als Komponente C geeignet, sind die polymeren Isocyanate, wie sie beispielsweise als Rückstand im Destillationssumpf bei der Destillation von Diisocyanaten anfallen. Besonders geeignet ist hierbei das "polymere MDI", wie es bei der Destillation von MDI aus dem Destillationsrückstand erhältlich ist und mindestens ein Stickstoffatom pro Isocyanat aufweist, welches nicht Bestandteil einer NCO- oder Urethangruppe ist.

Die Komponente C wird dem erfindungsgemäßen Polyurethanbindemittel in einer solchen Menge zugesetzt, daß das gesamte Polyurethanbindemittel etwa 1 bis etwa 40 Gew.-% Komponente C enthält. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthält das Polyurethanbindemittel etwa 5 bis etwa 30 Gew.-% und insbesondere etwa 10 bis etwa 22 Gew.-% der Komponente C.

Ein Polyurethanbindemittel mit den erfindungsgemäßen Vorteilen kann prinzipiell auf beliebige Weise hergestellt werden. Als besonders vorteilhaft haben sich jedoch zwei Verfahren erwiesen, die nachfolgend beschrieben werden.

Es ist beispielsweise möglich, das Polyurethanbindemittel direkt durch die Herstellung der Komponente A, mit einer nachträglichen aufeinanderfolgenden oder gleichzeitigen Zugabe der Komponenten B und C zu erzeugen. Die Zugabe der Komponente B kann gegebenenfalls zusammen mit einer weiteren Polyolkomponente erfolgen.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist daher ein Verfahren zur Herstellung eines Isocyanatgruppen tragenden Polyurethanbindemittels, umfassend mindestens drei Stufen, bei dem

- h) in einer ersten Stufe aus einem mindestens difunktionellen Isocyanat und mindestens einer Polyolkomponente ein Polyurethan-Präpolymere hergestellt wird
und
- i) in einer zweiten Stufe ein weiteres mindestens difunktionelles Isocyanat, das kein Stickstoffatom aufweist welches nicht Bestandteil einer NCO-Gruppe ist, oder ein Gemisch aus zwei oder mehr davon und
- j) in einer dritten Stufe ein mindestens difunktionelles Isocyanat oder ein Gemisch von zwei oder mehr Isocyanaten mit einer durchschnittlichen Funktionalität von mindestens zwei zugegeben wird, wobei mindestens in Isocyanat mindestens ein Stickstoffatom aufweist, das nicht Bestandteil einer NCO-Gruppe ist, wobei

der überwiegende Anteil der nach Abschluß der ersten Stufe vorliegenden Isocyanatgruppen eine geringere Reaktivität gegenüber mit Isocyanaten reaktiven Gruppen, insbesondere gegenüber OH-Gruppen, aufweist als die Isocyanatgruppen des in der zweiten Stufe zugesetzten mindestens difunktionellen Isocyanats.

Als eine weitere Polyolkomponente können prinzipiell alle schon im Rahmen dieses Textes genannten Polyolkomponenten eingesetzt werden.

Es ist vorteilhaft, wenn in der ersten Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens das Verhältnis OH : NCO weniger als 1 beträgt. Das Verhältnis von OH-Gruppen zu Isocyanatgruppen beträgt in einer bevorzugten Ausführungsform in der ersten Stufe etwa 0,4 bis etwa 0,7, insbesondere mehr als 0,5 bis etwa 0,7.

Die Umsetzung einer Polyolkomponente mit dem mindestens difunktionellen Isocyanat in einer ersten Stufe kann in jeder dem Fachmann bekannten Weise nach den allgemeinen Regeln der Polyurethanherstellung erfolgen. Die Umsetzung kann beispielsweise in Gegenwart von Lösemitteln erfolgen. Als Lösemittel sind grundsätzlich alle üblicherweise in der Polyurethanchemie benutzten Lösemittel verwendbar, insbesondere Ester, Ketone, halogenierte Kohlenwasserstoffe, Alkane, Alkene und aromatische Kohlenwasserstoffe. Beispiele für solche Lösemittel sind Methylenchlorid, Trichlorethylen, Toluol, Xylol, Butylacetat, Amylacetat, Isobutylacetat, Methylisobutylketon, Methoxybutylacetat, Cyclohexan, Cyclohexanon, Dichlorbenzol, Diethylketon, Diisobutylketon, Dioxan, Ethylacetat, Ethylenglykolmonobutyletheracetat, Ethylenglykolmonoethylacetat, 2-Ethylhexylacetat, Glykoldiacetat, Heptan, Hexan, Isobutylacetat, Isooctan, Isopropylacetat, Methylethylketon, Tetrahydrofuran oder Tetrachlorethylen oder Mischungen aus zwei oder mehr der genannten Lösemittel.

Wenn die Reaktionskomponenten selbst flüssig sind oder wenigstens eine oder mehrere der Reaktionskomponenten eine Lösung oder Dispersion weiterer, nicht ausreichend flüssiger Reaktionskomponenten bilden, so kann auf den Einsatz von Lösemitteln ganz verzichtet werden. Eine solche lösemittelfreie Reaktion ist im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugt.

Zur Durchführung der ersten Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens wird das Polyol, gegebenenfalls zusammen mit einem geeigneten Lösemittel, in einem geeigneten Gefäß vorgelegt und gemischt. Anschließend erfolgt unter Fortführung des Mischens die Zugabe des mindestens difunktionellen Isocyanats. Zur Beschleunigung der Reaktion wird üblicherweise die Temperatur erhöht. In der Regel wird auf etwa 40 bis etwa 80°C temperiert. Die einsetzende, exotherme Reaktion sorgt anschließend für ein Ansteigen der Temperatur. Die Temperatur des

Ansatzes wird bei etwa 70 bis etwa 110°C beispielsweise bei etwa 85 bis 95°C oder insbesondere bei etwa 75 bis etwa 85°C gehalten, gegebenenfalls erfolgt die Einstellung der Temperatur durch geeignete äußere Maßnahmen, beispielsweise Heizen oder Kühlen.

Gegebenenfalls können zur Beschleunigung der Reaktion in der Polyurethanchemie übliche Katalysatoren zum Reaktionsgemisch zugesetzt werden. Bevorzugt ist die Zugabe von Dibutylzinndilaurat oder Diazabicyclooctan (DABCO). Wenn ein Katalysatoreinsatz gewünscht ist, wird der Katalysator in der Regel in eine Menge von etwa 0,005 Gew.-% oder etwa 0,01 Gew.-% bis etwa 0,2 Gew.-%, bezogen auf den gesamten Ansatz, dem Reaktionsgemisch zugegeben.

Die Reaktionsdauer für die erste Stufe hängt von der eingesetzten Polyolkomponente, vom eingesetzten mindestens difunktionellen Isocyanat, von der Reaktionstemperatur sowie vom gegebenenfalls vorhandenen Katalysator ab. Üblicherweise beträgt die Gesamtreaktionsdauer etwa 30 Minuten bis etwa 20 Stunden.

Vorzugsweise wird als das mindestens difunktionelle Isocyanat in der ersten Stufe Isophorondiisocyanat (IPDI), Tetramethylxylylendiisocyanat (TMXDI), hydriertes Diphenylmethandiisocyanat (MDI_{H12}) oder Toluylendiisocyanat (TDI) oder ein Gemisch aus zwei oder mehr davon eingesetzt.

Zur Durchführung der zweiten Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens wird im Gemisch mit der in der ersten Stufe erhaltenen Komponente A mindestens ein weiteres mindestens difunktionelles Isocyanat, das kein Stickstoffatom aufweist welches nicht Bestandteil einer NCO-Gruppe ist, oder ein Gemisch aus zwei oder mehr solcher Isocyanate, gegebenenfalls zusammen mit einer weiteren Polyolkomponente umgesetzt. Als Bestandteil der gegebenenfalls vorliegenden weiteren Polyolkomponente kann dabei jedes Polyol aus der Gruppe der im Laufe dieses Textes obenstehend aufgezählten Polyole oder ein Gemisch aus zwei oder mehr davon, eingesetzt werden. Vorzugsweise wird jedoch im Rahmen der zweiten Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens als Polyolkomponente ein Polypropylenglykol

mit einem Molekulargewicht von etwa 400 bis etwa 2500, oder ein Polyesterpolyol mit mindestens einem hohen, insbesondere einem überwiegenden Anteil an aliphatischen Dicarbonsäuren, oder ein Gemisch dieser Polyole eingesetzt.

Als mindestens difunktionelles Isocyanat, das kein Stickstoffatom aufweist welches nicht Bestandteil einer NCO-Gruppe ist, wird in der zweiten Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens mindestens ein Polyisocyanat eingesetzt, dessen Isocyanatgruppen eine höhere Reaktivität aufweisen als die im Präpolymeren befindlichen Isocyanatgruppen mit geringerer Reaktivität. Das heißt, es können im Präpolymeren durchaus noch reaktive Isocyanatgruppen vorliegen, die vom ursprünglich zur Herstellung des Präpolymeren A eingesetzten mindestens difunktionellen Isocyanat stammen. Erfindungswesentlich ist in diesem Zusammenhang lediglich, daß wenigstens ein geringer Anteil, vorzugsweise der überwiegende Anteil, der im Präpolymeren der Komponente A befindlichen Isocyanatgruppen eine geringere Reaktivität aufweist als die Isocyanatgruppen des weiteren mindestens difunktionellen Isocyanats, das kein Stickstoffatom aufweist welches nicht Bestandteil einer NCO-Gruppe ist, welches in der zweiten Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens zugegeben wird.

Als das weitere mindestens difunktionelle Isocyanat, das kein Stickstoffatom aufweist welches nicht Bestandteil einer NCO-Gruppe ist, wird vorzugsweise ein bicyclisches, aromatisches, symmetrisches Diisocyanat eingesetzt. Zu den bicyclischen Isocyanaten gehören beispielsweise die Diisocyanate der Diphenylmethan-Reihe, insbesondere das 2,2'-Diphenylmethandiisocyanat, 2,4'-Diphenylmethandiisocyanat und 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat. Unter den genannten Diisocyanaten ist der Einsatz von Diphenylmethandiisocyanat, insbesondere 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat, als das weitere mindestens difunktionelle Isocyanat im Rahmen der zweiten Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens besonders bevorzugt.

Das weitere mindestens difunktionelle Isocyanat, das kein Stickstoffatom aufweist welches nicht Bestandteil einer NCO-Gruppe ist, wird in der zweiten Stufe in ein r

Menge von etwa 1 bis etwa 50 Gew.-%, vorzugsweise etwa 10 bis etwa 30 Gew.-% und insb. sonder in einer Menge von etwa 15 bis etwa 25 G w.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der eingesetzten Polyisocyanate in allen Stufen des erfindungsgemäßen Verfahrens, eingesetzt.

In einer bevorzugten Ausführungsform beträgt in der zweiten Stufe das Verhältnis OH : NCO etwa 0,2 bis etwa 0,6, insbesondere bis etwa 0,5. Hierunter ist das Verhältnis OH : NCO der in der zweiten Stufe zugesetzten Komponenten zu verstehen, aus dem Präpolymeren A stammende Isocyanatgruppen bleiben hier unberücksichtigt.

Ein Polyurethanbindemittel mit den erfindungsgemäßen Vorteilen läßt sich jedoch ebenso durch Mischen einzelner Komponenten D, E, F und G herstellen.

Ebenfalls Gegenstand der Erfindung ist daher ein Verfahren zur Herstellung eines niedrigviskosen, Isocyanatgruppen tragenden Polyurethanbindemittels mit einem niedrigen Gehalt an leichtflüchtigen, Isocyanatgruppen tragenden Monomeren, umfassend das Mischen von vier Komponenten D, E, F und G, bei dem

- k) als Komponente D ein Isocyanatgruppen tragendes Polyurethan-Präpolymeres, erhältlich durch Umsetzung einer Polyolkomponente mit einem mindestens difunktionellen Isocyanat,
- l) als Komponente E ein weiteres Isocyanatgruppen tragendes Polyurethan-Präpolymeres, erhältlich durch Umsetzung einer Polyolkomponente mit einem weiteren mindestens difunktionellen Isocyanat, dessen Isocyanatgruppen eine höhere Reaktivität gegenüber mit Isocyanaten reaktiven Gruppen aufweisen als die Isocyanatgruppe n der Komponente D,
- m) als Komponente F ein mindestens difunktionelles Isocyanat, das kein Stickstoffatom aufweist welches nicht Bestandteil einer NCO-Gruppe ist, oder ein Gemisch aus zwei oder mehr davon, und
- n) als Komponente G ein weiteres mindestens difunktionelles Isocyanat oder ein Gemisch von zwei oder mehr Isocyanaten mit einer durchschnittlichen Funktionalität von mindestens zwei, wobei

mindestens ein Isocyanat mindestens ein Stickstoffatom aufweist, das nicht Bestandteil einer NCO-Gruppe ist,

eingesetzt wird, wobei die Menge der Komponente G so bemessen wird, daß nach Abschluß des Mischungsvorgangs und nach Beendigung aller zwischen den Komponenten D, E, F und G gegebenenfalls ablaufenden Reaktionen mindestens 5 Gew.-%, insbesondere mindestens 10 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Polyurethanbindemittel, an Komponente G im Polyurethanbindemittel vorliegen.

Die erfindungsgemäßen Polyurethanbindemittel und die erfindungsgemäß hergestellten Polyurethanbindemittel weisen vorzugsweise eine Viskosität von weniger als 5000 mPas (gemessen mit Brookfield RT DVII (Thermosell), Spindel 27, 20 U/min, 50°C) auf.

Unter "allen zwischen den Komponenten D, E, F und G gegebenenfalls ablaufenden Reaktionen" werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung Reaktionen von Isocyanatgruppen mit funktionellen Gruppen verstanden, die gegenüber Isocyanaten reaktive Wasserstoffatome aufweisen. Insbesondere, wenn beispielsweise die Komponenten D oder E, oder D und E, noch freie OH-Gruppen aufweisen, führt die Zugabe der Komponente F in der Regel zu einer Reaktion der Isocyanatgruppen der Komponente F mit den freien OH-Gruppen. Daraus resultiert eine Verminderung des Gehalts an Komponente F. Demnach muß, wenn Reaktionen zu erwarten sind, die zu einer Verminderung des Anteils an Komponente F führen können, die Komponente F in einer solchen Menge zugegeben werden, daß nach Anschluß aller dieser Reaktionen die geforderte Mindestmenge an Komponente F im Polyurethanbindemittel vorliegt.

Als Polyolkomponente zur Herstellung der Komponenten D und E im Rahmen der erfindungsgemäßen Verfahrens können alle oben beschriebenen Polyole und Gemische aus zwei oder mehr der genannten Polyole, eingesetzt werden. Insbesondere die Polyolkomponenten, die zur Herstellung der Komponente A im Rahmen dieses Textes als besonders geeignet genannt wurden, werden vorzugsweise auch im Rahmen der erfindungsgemäßen Verfahrens eingesetzt.

Für das als Komponente F einzusetzende, mindestens difunktionelle Isocyanat, das kein Stickstoffatom aufweist welches nicht Bestandteil einer NCO-Gruppe ist, oder ein Gemisch aus zwei oder mehr solcher Isocyanate, gelten die Ausführungen zur Komponente B analog.

Für das als Komponente G einzusetzende mindestens difunktionelle Isocyanat oder ein Gemisch von zwei oder mehr Isocyanaten mit einer durchschnittlichen Funktionalität von mindestens zwei, wobei mindestens ein Isocyanat mindestens ein Stickstoffatom aufweist, das nicht Bestandteil einer NCO-Gruppe ist, gelten die Ausführungen zu Komponente C analog.

Das erfindungsgemäße Polyurethanbindemittel und die erfindungsgemäß hergestellten Polyurethanbindemittel zeichnen sich insbesondere dadurch aus, daß sie einen äußerst geringen Gehalt an leichtflüchtigen, Isocyanatgruppen tragenden Monomeren aufweisen, der weniger als 2 Gew.-%, oder weniger als 1 Gew.-%, weniger als 0,5 Gew.-% und insbesondere weniger als etwa 0,1 Gew.-% beträgt. Es ist dabei besonders hervorzuheben, daß das erfindungsgemäße Verfahren ohne separate Verfahrensschritte zur Entfernung leichtflüchtiger Diisocyanatkomponenten auskommt.

Ein weiterer Vorteil der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Polyurethanbindemittel liegt darin begründet, daß sie eine Viskosität aufweisen, die in einem zur Verarbeitung sehr günstigen Bereich liegt. Die Viskosität der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Polyurethanbindemittel beträgt insbesondere weniger als 5.000 mPas (gemessen mit Brookfield RT DVII (Thermosell), Spindel 27, 20 U/min, 50°C).

Die erfindungsgemäßen Polyurethanbindemittel eignen sich in Substanz oder als Lösung in organischen Lösemitteln, beispielsweise in Lösemitteln wie sie vorstehend beschrieben wurden, zum Beschichten von Gegenständen, insbesondere zum Verkleben von Gegenständen.

Gegenstand der Erfindung ist daher auch die Verwendung eines erfindungsgemäßen Polyurethanbindemittels oder eines Polyurethanbindemittels, das nach einem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellt wurde, bei der Herstellung von Klebstoffen, insbesondere Ein- und Zweikomponenten-Klebstoffen, Beschichtungen, insbesondere Lacken, Dispersionsfarben und Gießharzen sowie Formkörpern, sowie zur Beschichtung und insbesondere Verklebung von Gegenständen, insbesondere zur Verklebung von Folien und zur Herstellung von Folienverbundwerkstoffen.

Das erfindungsgemäße Polyurethanbindemittel bzw. das nach einem der erfindungsgemäßen Verfahren hergestellte Polyurethanbindemittel wird insbesondere zur Verkleben von Kunststoffen und besonders bevorzugt zum Kaschieren von Kunststofffolien, von mit Metall oder mit Metalloxiden bedampften Kunststofffolien, sowie von Metallfolien, insbesondere von Aluminiumfolien, eingesetzt.

Die Aushärtung, d. h. die Vernetzung der einzelnen Polyurethanbindemittelmoleküle über die freien Isocyanatgruppen, kann ohne Zugabe von weiteren Verbindung n, beispielsweise von Härter, lediglich durch Luftfeuchtigkeit bewirkt werden. Es ist jedoch bevorzugt, wenn als Härter polyfunktionelle Vernetzer, beispielsweise Amine oder insbesondere polyfunktionelle Alkohole, zugegeben werden (Zwei-Komponenten-Systeme).

Mit den erfindungsgemäß hergestellten Produkten hergestellte Folienverbund zeigen hohe Verarbeitungssicherheit beim Heißsiegeln. Dies ist auf den verminderten Anteil migrationsfähiger, niedermolekularer Produkte in den Polyurethanbindemitteln zurückzuführen. Eine vorteilhafte Verarbeitungstemperatur für die erfindungsgemäß hergestellten Klebstoffe liegt bei derartigen Verfahren zwischen etwa 30 und etwa 90°C.

Ebenfalls Gegenstand der Erfindung ist ein Klebstoff, enthaltend zwei Komponenten H und I, wobei

- o) ein erfindungsgemäßes Isocyanatgruppen aufweisendes Polyurethanbindemittel oder ein Isocyanatgruppen aufweisendes Polyurethanbindemittel, hergestellt gemäß einem der oben beschriebenen erfindungsgemäßen Verfahren, als Komponente H, und
- p) eine Verbindung mit mindestens zwei gegenüber den Isocyanatgruppen der Komponente H reaktionsfähigen funktionellen Gruppen mit einem Molekulargewicht von bis zu 50.000, oder ein Gemisch aus zwei oder mehr solcher Verbindungen, als Komponente I

eingesetzt wird.

Als Komponente H ist damit ein beliebiges, erfindungsgemäßes Polyurethanbindemittel einsetzbar, wie es im Rahmen des vorstehenden Textes beschrieben ist.

Als Komponente I wird vorzugsweise eine Verbindung mit mindestens zwei gegenüber den Isocyanatgruppen der Komponente F reaktionsfähigen funktionellen Gruppen mit einem Molekulargewicht von bis zu 2.500, oder ein Gemisch aus zwei oder mehr solcher Verbindungen, eingesetzt. Als mindestens zwei gegenüber den Isocyanatgruppen der Komponente F reaktionsfähige funktionelle Gruppen eignen sich insbesondere Aminogruppen, Mercaptogruppen oder OH-Gruppen, wobei Verbindungen, die in Komponente G einsetzbar sind, Aminogruppen, Mercaptogruppen oder OH-Gruppen jeweils ausschließlich, oder im Gemisch aufweisen können.

Die Funktionalität der in Komponente I einsetzbaren Verbindungen beträgt in der Regel mindestens etwa zwei. Vorzugsweise weist Komponente I einen Anteil an höherfunktionellen Verbindungen, beispielsweise mit einer Funktionalität von drei, vier oder mehr, auf. Die gesamte (durchschnittliche) Funktionalität der Komponente I beträgt beispielsweise etwa zwei (z. B. wenn nur difunktionelle Verbindungen als Komponente I eingesetzt werden), oder mehr, beispielsweise etwa 2,1, 2,2, 2,5, 2,7,

oder 3. Gegebenenfalls kann Komponente I eine noch höhere Funktionalität aufweisen, beispielsweise etwa vier oder mehr.

Vorzugsweise enthält Komponente I ein mindestens zwei OH-Gruppen tragendes Polyol. Zum Einsatz in Komponente I sind alle im Rahmen des vorliegenden Textes erwähnten Polyole geeignet, sofern sie das einschränkende Kriterium der Obergrenze des Molekulargewichts erfüllen.

Komponente I wird in der Regel in einer Menge eingesetzt, daß das Verhältnis von Isocyanatgruppen der Komponente H zu mit Isocyanatgruppen der Komponente H reaktionsfähigen, funktionellen Gruppen in Komponente I etwa 5:1 bis etwa 1:1, insbesondere etwa 2:1 bis etwa 1:1 beträgt.

Der erfindungsgemäße Klebstoff weist in der Regel eine Viskosität von etwa 250 bis etwa 10.000 mPas, insbesondere etwa 500 bis etwa 8.000 oder bis etwa 5.000 mPas (Brookfield RVT DVII, Spindel 27, 20 Upm, 40°C) auf.

Gegebenenfalls kann der erfindungsgemäße Klebstoff noch Zusatzstoffe enthalten. Die Zusatzstoffe können am gesamten Klebstoff einen Anteil von bis zu etwa 30 Gew.-% aufweisen.

Zu den im Rahmen der vorliegenden Erfindung einsetzbaren Zusatzstoffen zählt n beispielsweise Weichmacher, Stabilisatoren, Antioxidantien, Farbstoffe, Photostabilisatoren oder Füllstoffe.

Als Weichmacher werden beispielsweise Weichmacher auf Basis von Phthalsäure eingesetzt, insbesondere Dialkylphthalate, wobei als Weichmacher Phthalsäureester bevorzugt sind, die mit einem etwa 6 bis etwa 12 Kohlenstoffatomen aufweisenden, linearen Alkanol verestert wurden. Besonders bevorzugt ist hierbei das Dioctylphthalat.

Ebenfalls als Weichmacher geeignet sind Benzoatweichmacher, beispielsweise Sucrosebenzoat, Diethylenglykoldibenzoat und/oder Diethylenglykolbenzoat, bei

dem etwa 50 bis etwa 95% aller Hydroxylgruppen verestert worden sind, Phosphat-Weichmacher, beispielsweise t-Butylphenyldiphenylphosphat, Polyethylenglykole und deren Derivate, beispielsweise Diphenylether von Poly(ethylenglykol), flüssige Harzderivate, beispielsweise der Methylester von hydriertem Harz, pflanzliche und tierische Öle, beispielsweise Glycerinester von Fettsäuren und deren Polymerisationsprodukte.

Zu den im Rahmen der Erfindung als Zusatzstoffe einsetzbaren Stabilisatoren oder Antioxidantien, zählen sterisch gehinderte Phenole hohen Molekulargewichts (M_n), polyfunktionelle Phenole und schwefel- und phosphorhaltige Phenole. Im Rahmen der Erfindung als Zusatzstoffe einsetzbare Phenole sind beispielsweise 1,3,5-Trime-thyl-2,4,6-tris(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)benzol; Pentaerythritetrakis-3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionat; n-Octadecyl-3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphe-nyl)propionat; 4,4-Methylenbis(2,6-di-tert-butyl-phenol); 4,4-Thiobis(6-tert-butyl-o-cresol); 2,6-Di-tert-butylphenol; 6-(4-Hydroxyphenoxy)-2,4-bis(n-octyl-thio)-1,3,5-triazin; Di-n-Octadecyl-3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzylphosphonate; 2-(n-Octylthio)ethyl-3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzoat; und Sorbithexa[3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionat].

Als Photostabilisatoren sind beispielsweise diejenigen geeignet, die unter dem Namen Thinuvin® (Hersteller: Ciba Geigy) im Handel erhältlich sind.

Weitere Zusatzstoffe können in die erfindungsgemäßen Klebstoffe mit aufgenom-men werden um bestimmte Eigenschaften zu variieren. Darunter können beispielsweise Farbstoffe wie Titandioxid, Füllstoffe wie Talcum, Ton und dergleichen sein. Gegebenenfalls können in den erfindungsgemäßen Klebstoffen geringe Mengen an thermoplastischen Polymeren vorliegen, beispielsweise Ethylenvinylacetat (EVA), Ethylenacrylsäure, Ethylenmethacrylat und Ethylen-n-butylacrylatcopolymere, die dem Klebstoff gegebenenfalls zusätzliche Flexibilität, Zähigkeit und Stärke verleihen. Es ist ebenfalls möglich, und im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugt, bestimmte hydrophile Polymere zuzugeben, beispielsweise Polyvinylalkohol, Hydroxyethylcellulose, Hydroxypropylcellulose, Polyvinylmethylether, Polyethylenoxid, Polyvinylpyrrolidon, Polyethyloxazoline oder

Stärke oder Celluloseester, insbesondere die Acetate mit einem Substitutionsgrad von weniger als 2,5, welche die Benetzbarkeit der Klebstoffe erhöhen.

Die Erfindung wird nachfolgend durch Beispiele erläutert, die jedoch keine beschränkende Wirkung ausüben.

Beispi I :

Erläuterung der Rohstoffe und Abkürzungen in Tabelle 1:

K1-K5	:	Klebstoffformulierungen 1 bis 5
H	:	Härter (Polyolmischung), OHZ = 138,8
PE1	:	Polyether auf Basis Propylenglykol
PE2	:	Polyether auf Basis Propylenglykol
DEG	:	Diethylenglykol
PES	:	Polyester auf Basis Adipinsäure, Diethylenglykol, Phthalsäure und Dipropylenglykol mit 2 OH-Gruppen
PE3	:	Polyether auf Basis Propylenglykol
MDI-C	:	MDI-Carbodiimid Dimer
HDI-T	:	HDI-Trimer
HDI-O	:	HDI-Oligomer
MDI-P	:	Polymeres MDI (Rückstand aus Destillationssumpf)
ADV-1	:	Additionsverhältnis OH/NCO für Komponente A und Komponente B
ADV-G	:	Additionsverhältnis OH/NCO Gesamt
V	:	Viskosität (Brookfield RVTD, 40°C)
MC	:	Monomergehalte in Gew.-% (bezogen auf die gesamte Formulierung)
m-TDI	:	monomeres TDI
m-MDI	:	monomeres MDI
OHZ	:	OH-Zahl in [mg KOH/g]
NCO-Wert	:	NCO-Wert in Gew.-% (bezogen auf die gesamte Formulierung)
NCO-F	:	NCO-Endwert

Tabelle 1: Klebstoffformulierungen (alle Werte, soweit oben nicht anders angegeben, in Gew.-%)

Rohstoffe	OHZ o. NCO-Wert	K1	K2	K3	K4	K5	H
PE1	111	29,4	29,4	29,4	29,4	29,4	
PE2	267	9,8	9,8	9,8	9,8	9,8	
DEG	1056	4,9	4,9	4,9	4,9	4,9	1,8
PES	108						93,0
PE3	373						5,2
TDI	48,3	25,6	24,9	24,9	24,9	24,9	
MDI	33,4	30,9	20,0	20,0	20,0	20,0	
MDI-C	33		13,1				
HDI-T	21			20,6			
HDI-O	21,9				19,8		
MDI-P	31					14,0	
NCO-F		14,0	13,5	13,3	13,1	14,3	
ADV-1		1,6	1,6	1,6	1,6	1,6	
ADV-G		2,76	2,76	2,76	2,76	2,76	
V [mPas]							
40°C		2700	4450	6000	5300	4320	
50°C		1200	1800	2550	1970	1790	
60°C		550	956	1200	950	790	
m-TDI		0,03	0,03	0,07	0,07	0,09	
m-MDI		30	24	16	14	20	

Erläuterungen und Abkürzungen in Tabelle 2:

B1-8	:	Beispiele 1 bis 8
V1-2	:	Vergleichsbeispiele 1 und 2
VA	:	Verbundaufbau
F1	:	Folie aus Polyethylenterephthalat (PETP) mit einer Dicke von 12 μ
F2	:	Folie aus Polyethylen (PE) mit einer Dicke von 70 μ und einem Weichmachergehalt von 400 ppm Erucasäureamid (ESA)
F3	:	Folie aus Polyethylen (PE) mit einer Dicke von 60 μ und einem Weichmachergehalt von 800 ppm Erucasäureamid
(ESA) VH	:	Verbundhaftung
SNH	:	Siegelnahthaftung
koh. KS	:	kohäsive Klebstoffspaltung
adh. alt.	:	Alternierende Adhäsion, Adhäsionsbruch findet abwechselnd an beiden Verbundwerkstoffen statt

Das Mischungsverhältnis Klebstoffzubereitung/Härter betrug bei B1 bis B8 1/1, bei V1 und V2 100 zu 70.

Die Auftragsmenge betrug bei allen Beispielen 2g/m².

Tabelle 2: Verbundauswertungen

	Verbund- aufbau	Klebstoff- system	VH nach 1 Tag in N/15 mm	VH nach 6 Tagen in N/15 mm	VH nach Aushär- tung in N/15 mm	SNH nach Aushär- tung in N/15 mm
B1	F1/F2	K2/H	1,8 koh. KS	3,3 PETP-Abriß	3,3 PETP-Abriß	43 VA
B2	F1/F2	K3/H	0,2 koh. KS	2,2 K.-Trennung adh. alt.	3,2 PETP-Abriß	42 VA
B3	F1/F2	K4/H	0,2 koh. KS	3,3 PETP-Abriß	3,3 PETP-Abriß	43 VA
B4	F1/F2	K5/H	0,25 koh. KS	3,6 PETP-Abriß	3,4 PETP-Abriß	44 VA
V1	F1/F2	K1/H	3,2 PETP-Abriß	3,5 PETP-Abriß	3,3 PETP-Abriß	43 VA
B5	F1/F3	K2/H	0,6 koh. KS	2,9 PETP-Einriß	3,4 PETP-Abriß	36 VA
B6	F1/F3	K3/H	0,1 koh. KS	1,8 K.-Trennung adh. alt.	3,6 PETP-Abriß	35 VA
B7	F1/F3	K4/H	< 0,1 koh. KS	1,6 K.-Trennung adh. alt.	3,2 PETP-Abriß	34 VA
B8	F1/F3	K5/H	0,5 koh. KS	3,2 PETP-Abriß	3,4 PETP-Abriß	34 VA
V2	F1/F3	K1/H	1,0 koh. KS	1,6 K.-Trennung adh. alt.	1,6 K.-Trennung adh. alt.	23, PETP-Abriß an Siegelkante

Patentanspruch

1. Polyurethanbindemittel mit einem niedrigen Gehalt an leichtflüchtigen, Isocyanatgruppen tragenden Monomeren, mindestens enthaltend Komponenten A, B und C, bei dem
 - a) ein mindestens zwei Isocyanatgruppen tragendes Polyurethan-Präpolymere, oder ein Gemisch aus zwei oder mehr mindestens zwei Isocyanatgruppen tragenden Polyurethan-Präpolymeren als Komponente A enthalten ist, wobei mindestens ein Polyurethan-Präpolymere mindestens zwei unterschiedlich gebundene Arten von Isocyanatgruppen oder zwei verschiedene Polyurethan-Präpolymere paarweise mindestens zwei unterschiedlich gebundene Arten von Isocyanatgruppen aufweisen, wovon mindestens eine Art eine geringere Reaktivität gegenüber mit Isocyanaten reaktiven Gruppen aufweist als die andere Art oder die anderen Arten, und
 - b) ein mindestens difunktionelles Isocyanat, das kein Stickstoffatom aufweist, welches nicht Bestandteil einer NCO-Gruppe ist, oder ein Gemisch aus zwei oder mehr davon, als Komponente B und
 - c) ein mindestens difunktionelles Isocyanat oder ein Gemisch von zwei oder mehr Isocyanaten mit einer durchschnittlichen Funktionalität von mindestens zwei, das mindestens ein Stickstoffatom pro Isocyanat aufweist, welches nicht Bestandteil einer NCO- oder Urethangruppe ist, als Komponente C, enthalten ist.
2. Polyurethanbindemittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens 5 Gew.-% der Komponente C, bezogen auf das gesamte Polyurethanbindemittel, enthalten sind.

3. Polyurethanbindemittel nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Gehalt an leichtflüchtigen, Isocyanatgruppen tragenden Monomeren weniger als 1 Gew.-% beträgt, wobei der Gehalt an Toluylendiisocyanat (TDI) weniger als 0,1 Gew.-% beträgt.
4. Polyurethanbindemittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß Komponente A durch eine mindestens zweistufige Reaktion hergestellt wird, bei der
 - d) in einer ersten Stufe aus einem mindestens difunktionellen Isocyanat und mindestens einer ersten Polyolkomponente ein Polyurethan-Präpolymer hergestellt wird, wobei das NCO/OH-Verhältnis kleiner als 2 ist und im Polyurethan-Präpolymeren noch freie OH-Gruppen vorliegen, und
 - e) in einer zweiten Stufe ein weiteres mindestens difunktionelles Isocyanat mit dem Polyurethan-Präpolymeren aus der ersten Stufe umgesetzt wird, wobei die Isocyanatgruppen des in der zweiten Stufe zugesetzten Isocyanats eine höhere Reaktivität gegenüber mit Isocyanaten reaktiven Verbindungen aufweisen, als mindestens der überwiegende Anteil der im Polyurethan-Präpolymeren aus der ersten Stufe vorliegenden Isocyanatgruppen.
5. Polyurethanbindemittel nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß das weitere mindestens difunktionelle Isocyanat im molaren Überschuß, bezogen auf freie OH-Gruppen der Komponente A, zugegeben wird.
6. Polyurethanbindemittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß Komponente A durch eine mindestens zweistufige Reaktion hergestellt wird, bei der
 - f) in einer ersten Stufe aus einem mindestens difunktionellen Isocyanat und mindestens einer ersten Polyolkomponente ein Polyurethan-Präpolymeres hergestellt wird, wobei das NCO/OH-Verhältnis kleiner als 2 ist und im Polyurethan-Präpolymeren noch freie OH-Gruppen vorliegen, und

- g) in einer zweiten Stufe ein weiteres mindestens difunktionelles Isocyanat und eine weitere Polyolkomponente mit dem Polyurethan-Präpolymeren aus der ersten Stufe umgesetzt wird,
- wobei die Isocyanatgruppen des in der zweiten Stufe zugesetzten Isocyanats eine höhere Reaktivität gegenüber mit Isocyanaten reaktiven Verbindungen aufweisen, als mindestens der überwiegende Anteil der im Polyurethan-Präpolymeren aus der ersten Stufe vorliegenden Isocyanatgruppen.
7. Polyurethanbindemittel nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß das weitere mindestens difunktionelle Isocyanat im molaren Überschuß, bezogen auf freie OH-Gruppen der Komponente A und der weiteren Polyolkomponente, zugegeben wird.
8. Polyurethanbindemittel nach einem der Ansprüche 4 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß in der zweiten Stufe das Verhältnis OH : NCO zwischen 0,1 und 1 liegt und insbesondere 0,2 bis 0,6 beträgt.
9. Polyurethanbindemittel nach einem der Ansprüche 4 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß in der ersten Stufe das Verhältnis OH : NCO weniger als 1, insbesondere 0,5 bis 0,7 beträgt.
10. Verfahren zur Herstellung eines Isocyanatgruppen tragenden Polyurethanbindemittels, umfassend mindestens drei Stufen, bei dem
- h) in einer ersten Stufe aus einem mindestens difunktionellen Isocyanat und mindestens einer Polyolkomponente ein Polyurethan-Präpolymere hergestellt wird
und
 - i) in einer zweiten Stufe ein weiteres mindestens difunktionelles Isocyanat, oder ein weiteres mindestens difunktionelles Isocyanat und eine weitere Polyolkomponente zugegeben wird und
 - j) in einer dritten Stufe ein mindestens difunktionelles Isocyanat oder ein Gemisch von zwei oder mehr Isocyanaten mit einer durchschnittlichen Funktionalität von mindestens zwei zugegeben wird, wobei mindestens ein

Isocyanat mindestens ein Stickstoffatom aufweist, das nicht Bestandteil einer NCO-Gruppe ist, wobei

der überwiegende Anteil der nach Abschluß der erst n Stufe vorliegenden Isocyanatgruppen eine geringere Reaktivität gegenüber mit Isocyanaten reaktiven Gruppen, insbesondere gegenüber OH-Gruppen, aufweist als die Isocyanatgruppen des in der zweiten Stufe zugesetzten mindestens difunktionellen Isocyanats.

11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß in der zweiten Stufe das Verhältnis OH : NCO 0,2 bis 0,6 beträgt.
12. Verfahren nach Anspruch 10 oder 11, dadurch gekennzeichnet, daß in der ersten Stufe das Verhältnis OH : NCO weniger als 1, insbesondere 0,4 bis 0,7 beträgt.
13. Verfahren nach einem der Ansprüche 10 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß als das mindestens difunktionelle Isocyanat in der ersten Stufe Isophorondiisocyanat (IPDI), Tetramethylxylylendiisocyanat (TMXDI), hydriertes Diphenylmethandiisocyanat (MDI_{H12}) oder Toluylendiisocyanat (TDI) eingesetzt wird.
14. Verfahren nach einem der Ansprüche 10 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß in der zweiten Stufe als das weitere mindestens difunktionelle Isocyanat Diphenylmethandiisocyanat (MDI) eingesetzt wird.
15. Verfahren zur Herstellung eines niedrigviskosen, Isocyanatgruppen tragenden Polyurethanbindemittels mit einem niedrigen Gehalt an leichtflüchtigen, Isocyanatgruppen tragenden Monomeren, umfassend das Mischen von vier Komponenten D, E, F und G, bei dem
 - k) als Komponente D ein Isocyanatgruppen tragendes Polyurethan-Präpolymeres, erhältlich durch Umsetzung einer Polyolkomponente mit einem mindestens difunktionellen Isocyanat,
 - l) als Komponente E ein weiteres Isocyanatgruppen tragendes Polyurethan-Präpolymeres, erhältlich durch Umsetzung einer Polyolkomponente mit

einem weiteren mindestens difunktionellen Isocyanat, dessen Isocyanatgruppen eine höhere Reaktivität gegenüber mit Isocyanaten reaktiven Gruppen aufweisen als die Isocyanatgruppen der Komponente D,

- m) als Komponente F ein mindestens difunktionelles Isocyanat, das kein Stickstoffatom aufweist welches nicht Bestandteil einer NCO-Gruppe ist, oder ein Gemisch aus zwei oder mehr davon, und
- n) als Komponente G ein weiteres mindestens difunktionelles Isocyanat oder ein Gemisch von zwei oder mehr Isocyanaten mit einer durchschnittlichen Funktionalität von mindestens zwei, wobei mindestens ein Isocyanat mindestens ein Stickstoffatom aufweist, das nicht Bestandteil einer NCO-Gruppe ist,

eingesetzt wird, wobei die Menge der Komponente G so bemessen wird, daß nach Abschluß des Mischungsvorgangs und nach Beendigung aller zwischen den Komponenten D, E, F und G gegebenenfalls ablaufenden Reaktionen mindestens 5 Gew.-%, insbesondere mindestens 10 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Polyurethanbindemittel, an Komponente G im Polyurethanbindemittel vorliegen.

16. Verfahren nach einem der Ansprüche 10 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyurethanbindemittel eine Viskosität von weniger als 5.000 mPas (gemessen mit Brookfield RT DVII (Thermosell), Spindel 27, 20 U/min, 50°C) aufweist.
17. Verwendung eines Polyurethanbindemittels gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9, oder hergestellt nach einem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 10 bis 16, bei der Herstellung von Klebstoffen, insbesondere Ein- und Zweikomponenten-Klebstoffen, Beschichtungen, insbesondere Lacken, Dispersionsfarben und Gießharzen sowie Formkörpern, sowie zur Beschichtung und insbesondere zur Verklebung von Gegenständen, insbesondere zur Verklebung von Folien und zur Herstellung von Folienverbundwerkstoffen.
18. Klebstoff, enthaltend zwei Komponenten H und I, wobei
 - o) in Isocyanatgruppen aufweisendes Polyurethanbindemittel I gemäß in m

der Ansprüche 1 bis 9 oder ein Isocyanatgruppen aufweisendes Polyurethanbindemittel, hergestellt gemäß einem der Ansprüche 10 bis 16, als Komponente H, und

- p) eine Verbindung mit mindestens zwei gegenüber den Isocyanatgruppen der Komponente H reaktionsfähigen funktionellen Gruppen mit einem Molekulargewicht von bis zu 50.000, oder ein Gemisch aus zwei oder mehr solcher Verbindungen, als Komponente I eingesetzt wird.

19. Klebstoff nach Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, daß als Komponente I ein mindestens zwei OH-Gruppen tragendes Polyol eingesetzt wird.
20. Klebstoff nach Anspruch 18 oder 19, dadurch gekennzeichnet, daß Komponente I in einer solchen Menge eingesetzt wird, daß das Verhältnis von Isocyanatgruppen der Komponente H zu mit Isocyanatgruppen der Komponente H reaktionsfähigen, funktionellen Gruppen in Komponente I 5:1 bis 1:1, insbesondere 2:1 bis 1:1 beträgt.
21. Klebstoff nach einem der Ansprüche 18 bis 20, dadurch gekennzeichnet, daß er eine Viskosität von 500 bis 6.500 mPas (Brookfield, RVTD, 40°C) aufweist.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/EP 99/04890A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER⁶:

IPC6 C08G 18/79, C08G 18/72, C08G 18/10 // C09J 175/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC6 C08G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P.X	WO 9924486 A1 (HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN) 20 May 1999 (20.05.99); see claims 15-16	1-21
X	GB 2268180 A (BASF CORPORATION) 05 January 1994 (05.01.94)	1-21
X	EP 0118065 A2 (HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN) 12 September 1984 (12.09.84); see example 1 and claims 1-11	1-21
X	EP 0019120 A1 (HÄGER & KÄSSNER GMBH) 26 November 1980 (26.11.80) see page 5, line 14 - line 25	1-21
X	WO 9829466 A1 (HENKEL KOMMANDITGESLLSCHAFT AUF AKTIEN) 09 July 1998 (19.07.98); see page 5, line 8 - line 24	1-21
X	EP 0150444 A2 (HENKEL KOMMANDITGESLLSCHAFT AUF AKTIEN) 07 August 1985 (07.08.85); see claims 1-10	1-21



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
29 November 1999 (29.11.99)Date of mailing of the international search report
17 December 1999 (17.12.99)Name and mailing address of the ISA/
European Patent Office
Facsimile No.

Authorized officer

Telephone No.

02/11/99

PCT/EP 99/04890

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9924486 A1	20/05/99	DE 19851182 A	12/05/99
GB 2268180 A	05/01/94	CA 2094554 A	13/11/93
		MX 9302511 A	31/05/94
EP 0118065 A2	12/09/84	DE 3306559 A	30/08/84
		JP 59164319 A	17/09/84
		US 4487910 A	11/12/84
EP 0019120 A1	26/11/80	DE 2917314 B	25/09/80
WO 9829466 A1	09/07/98	AU 5857898 A	31/07/98
		DE 19700014 A	09/07/98
		EP 0951493 A	27/10/99
		NO 993273 A	01/07/99
		ZA 9711666 A	22/07/98
EP 0150444 A2	07/08/85	AT 50275 T	15/02/90
		CA 1255035 A	30/05/89
		DE 3401129 A	18/07/85
		DK 11885 A	15/07/85
		DK 170823 B	29/01/96
		JP 1921593 C	07/04/95
		JP 6045667 B	15/06/94
		JP 60161416 A	23/08/85
		US 4623709 A	18/11/86

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/04890

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPC6: C08G 18/79, C08G 18/72, C08G 18/10 // C09J 175/04

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPC6: C08G

Recherte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
P,X	WO 9924486 A1 (HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN), 20 Mai 1999 (20.05.99), siehe Ansprüche 15-16 --	1-21
X	GB 2268180 A (BASF CORPORATION), 5 Januar 1994 (05.01.94) --	1-21
X	EP 0118065 A2 (HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN), 12 September 1984 (12.09.84), siehe Beispiele 1 und Ansprüche 1-11 --	1-21

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen.☒ Siehe Anhang Patentfamilie.

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen:	T*
"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist	Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist	"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung: die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfindnerischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)	"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung: die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfindnerischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachman naheliegend ist
"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht	"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist
"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist	

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

29 November 1999

17. 12. 1999

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL-2280 HV Rijswijk
Tel(+31-70)340-2040, Tx 31 651 epo nl.
Fax(+31-70)340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

CAROLINA PALMCRANTZ/EÜ

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/04890

C (Fortsetzung). ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0019120 A1 (HÄGER & KÄSSNER GMBH), 26 November 1980 (26.11.80), siehe Seite 5, Zeile 14 - Zeile 25 --	1-21
X	WO 9829466 A1 (HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN), 9 Juli 1998 (09.07.98), siehe Seite 5, Zeile 8 - Zeile 24 --	1-21
X	EP 0150444 A2 (HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN), 7 August 1985 (07.08.85), siehe Ansprüche 1-10 -- -----	1-21

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören
02/11/99

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/04890

Im Recherchenbericht angefurtes Patentdokument			Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
WO	9924486	A1	20/05/99	DE	19851182 A	12/05/99
GB	2268180	A	05/01/94	CA	2094554 A	13/11/93
				MX	9302511 A	31/05/94
EP	0118065	A2	12/09/84	DE	3306559 A	30/08/84
				JP	59164319 A	17/09/84
				US	4487910 A	11/12/84
EP	0019120	A1	26/11/80	DE	2917314 B	25/09/80
WO	9829466	A1	09/07/98	AU	5857898 A	31/07/98
				DE	19700014 A	09/07/98
				EP	0951493 A	27/10/99
				NO	993273 A	01/07/99
				ZA	9711666 A	22/07/98
EP	0150444	A2	07/08/85	AT	50275 T	15/02/90
				CA	1255035 A	30/05/89
				DE	3401129 A	18/07/85
				DK	11885 A	15/07/85
				DK	170823 B	29/01/96
				JP	1921593 C	07/04/95
				JP	6045667 B	15/06/94
				JP	60161416 A	23/08/85
				US	4623709 A	18/11/86

THIS PAGE BLANK (USPTO)